

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-80311

(43) 公開日 平成7年(1995)3月28日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/89	Z A B	A 8017-4G		
B 0 1 D 53/86	Z A B			
53/94				
			B 0 1 D 53/ 36	Z A B
				1 0 4 A
			審査請求 未請求	請求項の数 2 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平5-189196

(22) 出願日 平成5年(1993)6月30日

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(71) 出願人 000104607

キャタラー工業株式会社

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地

(72) 発明者 藤川 寛敏

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地

ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン
ター内

(74) 代理人 弁理士 野口 繁雄

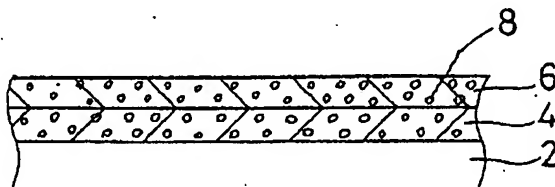
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【目的】 ペロブスカイト型複合酸化物を触媒成分とし、アルミナと共存させることによって高温でも高い比表面積を維持できるようにするとともに、 LaAlO_3 の生成を抑えて触媒作用を維持させるようにする。

【構成】 担体基材2上には ZrO_2 で処理されたアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層4が形成され、その第1層4上にはペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとが共存した第2層6が形成されており、第1層4及び第2層6には貴金属としてパラジウム8が担持されている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基材上に設けられ、少なくともアルミナを含み ZrO_2 を添加又は表層に担持した第1層と、前記第1層上に設けられ一般式 $Ln_{1-x}AxMO_3$ (Ln は Ce を除く希土類金属、 A は Ce 又はアルカリ土類金属、 M は遷移金属で、いずれも1種又は2種以上、 $0 < x < 1$)で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含む第2層とを備え、前記第1層と第2層の少なくともいずれかに貴金属が担持されている排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 前記第1層と第2層の少なくとも一方には Ce 及び Zr 、又はさらに Ce 以外の希土類金属を含む、少なくとも一部が複合酸化物又は固溶体となっている耐熱性酸化物が共存している請求項1に記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は800℃より高温で用いても一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)及び酸化窒素(NO_x)の浄化能力に優れた排気ガス浄化用三元触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】希土類金属、アルカリ土類金属及び遷移金属から構成されるペロブスカイト型構造を有する複合酸化物は、CO、HC及び NO_x を浄化する安価な排気ガス浄化用三元触媒として実用化が期待されている(特開昭59-87046号公報、特開昭60-82138号公報参照)。しかし、ペロブスカイト型複合酸化物触媒は800℃以下で使用するのを目的としており、自動車排ガス用触媒のように900℃以上の高温域において高い触媒活性を必要とし、かつ高温での耐久性も満足する必要がある場合には、十分な触媒とはいえない。すなわち、ペロブスカイト型複合酸化物は、900℃以上の高温で使用すると焼結して有効表面積が減少し、触媒活性が著しく低下する。

【0003】また、ペロブスカイト型複合酸化物はCO、HCの浄化能力は優れているが、 NO_x の浄化能力がやや劣っており、自動車排ガス用の三元触媒として実用に供するには十分ではない。そこで、 NO_x 浄化能力を改善するために、ペロブスカイト型複合酸化物に貴金属を共存させればよいことが知られている。一方、アルミナ(酸化アルミニウム; Al_2O_3)は900℃以上の高温においても高い比表面積を維持することのできる優れたウォッシュコート材料として知られており、貴金属触媒では広く用いられている。そこで、ペロブスカイト型複合酸化物触媒を900℃以上というような高温で長時間用いることのできる三元触媒とするために、アルミナと共存させ、貴金属を添加することが考えられる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ペロブスカイト型複合

酸化物をアルミナと共存させた場合、自動車排気ガス中や大気中で800℃程度の高温で使用していると、ペロブスカイト構造の組成中の La がアルミナと反応して $LaAlO_3$ を生成することが判明した。この $LaAlO_3$ は触媒活性を持たず、これが生成することによって触媒作用の優れたペロブスカイト型結晶構造が破壊される問題が生じる。そこで、本発明はペロブスカイト型複合酸化物を触媒成分とし、アルミナと共存させることによって高温でも高い比表面積を維持できるようにするとともに、 $LaAlO_3$ の生成を抑えて触媒作用を維持させるようにした触媒を提供することを目的とするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の排気ガス浄化用触媒は、担体基材上に設けられ、少なくともアルミナを含み ZrO_2 を添加又は表層に担持した第1層と、その第1層上に設けられ一般式 $Ln_{1-x}AxMO_3$ (Ln は Ce を除く希土類金属、 A は Ce 又はアルカリ土類金属、 M は遷移金属で、いずれも1種又は2種以上、 $0 < x < 1$)で示されるペロブスカイト型構造の複合酸化物を含む第2層とを備え、第1層と第2層の少なくともいずれかに貴金属が担持されている。好ましい態様では、第1層と第2層の少なくとも一方には Ce 及び Zr 、又はさらに Ce 以外の希土類金属を含む、少なくとも一部が複合酸化物又は固溶体となっている耐熱性酸化物が共存している。

【0006】アルミナや耐熱性酸化物は一般に触媒成分の担体として用いられているのと同様の状態(形状、粒度、純度、比表面積)で用いられればよい。例えば、比表面積は触媒成分を高分散状態に保持するため、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が望ましい。耐熱性酸化物中の Ce 、 Zr 、希土類金属の比率は特に制限されないが、 Ce の100原子に対して Zr は5~100原子、好ましくは5~50原子、 Ce 以外の希土類金属は0~100原子、好ましくは5~30原子の原子比となるように構成する。

【0007】アルミナや耐熱性酸化物による効果は、800℃を越える高温で長時間使用した後でも触媒成分を高分散状態に維持することである。ペロブスカイト型複合酸化物それ自体も三元触媒として使用できるが、 NO_x に対する浄化能力がHCやCOに対する浄化能力に比べてやや劣っている。そこで、 NO_x に対する活性を高めるためにパラジウムなどの貴金属を少量添加した。貴金属はペロブスカイト型複合酸化物上、又はさらにアルミナ上や耐熱性酸化物上にも担持されている。担持された貴金属は反応するペロブスカイト型複合酸化物上では固溶及び析出現象が起こり、一方、反応しない高比表面積のアルミナや耐熱性酸化物上では析出状態で高分散に担持されることにより、排気ガス変動雰囲気下における800℃を越える高温でも貴金属の焼結が起きにくく、浄化活性が高度に維持される。

10

20

30

40

50

【0008】本発明における触媒成分の1つであるペロブスカイト型複合酸化物の割合は触媒全量の1~80重量%が望ましい。1重量%より少ない場合は触媒活性が低く、逆に80重量%より多くなるとアルミナや耐熱性酸化物の効果が現われにくくなり好ましくない。ペロブスカイト型複合酸化物の形状、粒度、純度、比表面積などは触媒成分として通常用いられる状態であればよい。

【0009】他の触媒成分である貴金属は白金族のRu、Rh、Pd、Os、Ir及びPtのうちから選ばれた1種又は2種以上を用いる。これらの貴金属のうちPdを用いた場合にNO_x浄化特性が最も向上する。貴金属の量は触媒全量に対し0.01~5重量%、望ましくは0.1~2重量%がよい。貴金属が0.01重量%より少ない場合はNO_x浄化能力の向上が不十分であり、逆に5重量%を越えてもNO_x浄化能力が飽和する。これら貴金属は従来の三元触媒において通常用いられている状態(形状、粒度、純度、比表面積)で用いる。このように、本発明にかかる触媒は、800℃を越える高温でも耐久性のある安価な排気ガス浄化用三元触媒となる。

【0010】本発明の触媒を製造する方法のうち、貴金属を担持させる工程ではpHを4以下又は10より大きく調製した貴金属塩水溶液を用いて貴金属を含浸又は吸着させて担持させ、乾燥後に焼成すればよい。その貴金属を共存させる工程で、貴金属塩水溶液のpHを4以下とする方法の場合は、水溶性貴金属塩としてはPdCl₂、PtCl₂、RuCl₂・3H₂Oなどの塩化物、Pd(NO₃)₂、Ru(NO₃)₂、Rh(NO₃)₂などの硝酸塩、Pd(NO₃)₂・(NH₃)₂、Pt(NO₃)₂・(NH₃)₂などのジニトロジアミン塩など、水溶液が強酸性を示すものが好ましい。

【0011】貴金属塩水溶液のpHを10より大きくして貴金属を担持する方法の場合は、テトラアミンパラジウムジクロライドPd(NH₃)₄Cl₂やテトラアミンパラジウム水酸塩Pd(NH₃)₄(OH)₂などの塩基性水溶液にアンモニア水や酸を添加してpH>10になるように調製して用いるか、PdCl₂、PtCl₂、RuCl₂・3H₂Oなどの塩化物、Pd(NO₃)₂、Ru(NO₃)₂、Rh(NO₃)₂などの硝酸塩、又はPd(NO₃)₂・(NH₃)₂、Pt(NO₃)₂・(NH₃)₂などのジニトロジアミン塩などの酸性水溶液にアンモニア水を添加してpH>10になるように調製して用いる。

【0012】

【発明の効果】本発明ではZrO₂を添加した又は表層に担持したアルミナを含む第1層上にペロブスカイト型複合酸化物を含む第2層を積層し、Pdなどの貴金属を共存させたので、800℃を越える高温でもペロブスカイト型結晶構造が破壊されることなく、活性を維持することができる。

【0013】

【実施例】

(実施例1) 図1はコーージェライトハニカム担体基材2上に形成された触媒層の部分断面を表わしたものである。担体基材2上にはZrO₂で処理されたアルミナと耐熱セリア((Ce_{0.8}, Zr_{0.2}, Y_{0.1})O₂複合酸化物)が共存した第1層4が形成され、その第1層4上にはペロブスカイト型複合酸化物(La_{0.8}Ce_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})O₃と前記と同じ耐熱セリアが共存した第2層6が形成されており、第1層4及び第2層6には貴金属としてパラジウム8が担持されている。

【0014】次に、図1の実施例を製造する方法について説明する。

手順1 : アルミナの前処理

市販のγ-Al₂O₃粉末100重量部にイオン交換水50重量部を加え、攪拌して含浸させる。次に、硝酸ジルコニル(ZrO₂分40.12wt%)49.9重量部をイオン交換水50重量部に溶解し、先に含水させたγ-Al₂O₃粉末に加えて攪拌し、40℃で30分間保持して吸着させる。その後、110℃に昇温させたオーブン中で乾燥させる。30分ごとによく攪拌し、水分を飛散させた後、110℃で12時間乾燥させる。乾燥した粉末を、電気炉を用いて大気中で600℃で3時間焼成した後、乳鉢で180μm以下の大きさに粉碎し、微細なZrO₂を表面に分散させたAl₂O₃粉末を得た。Al₂O₃とZrO₂の重量比は10:2であった。

【0015】手順2 : 耐熱性酸化物の製造

アルミナやペロブスカイト型複合酸化物とともに担体として用いることのある耐熱性酸化物は、市販の高比表面積の酸化セリウム粉末(CeO₂比表面積130m²/g、純度99.9%/TREO(全希土類酸化物))111.9gを用意し、これにオキシ硝酸ジルコニウム(ZrO(NO₃)₂)水溶液(液比重1.51、液中にZrO₂換算で25.0重量%含まれる)147.9g、及び硝酸イットリウム(Y(NO₃)₃)水溶液(液比重1.62、液中にY₂O₃換算で21.7重量%含まれる)26.0gを加え、よく攪拌して混合しながら110℃で10時間大気中で乾燥した。その後、大気中で600℃で3時間焼成を行ない、耐熱セリア((Ce_{0.8}, Zr_{0.2}, Y_{0.1})O₂複合酸化物)を約150g得た。

【0016】手順3 : ペロブスカイト型複合酸化物結晶粉末の製造方法

ペロブスカイト型複合酸化物(La_{0.8}Ce_{0.2})(Fe_{0.8}Co_{0.2})O₃粉末の調製方法を説明する。硝酸ランタン103.9g、硝酸セリウム26.1g、硝酸コバルト34.9g、硝酸鉄72.7gを純水に溶解した水溶液0.3リットルを用意した。次に、中和共沈剤として炭酸ナトリウム50gを溶解した水溶液0.5リットルを用意した。中和共沈剤を先の水溶液に滴下し、共沈物を得た。その共沈物を十分水洗し、濾過した後、真空乾燥した。これを600℃で3時間大気中で焼成後、粉碎し、

その後、800℃で3時間大気中で焼成を行ない、さらに粉碎し、 $(La_{0.5}Ce_{0.5})(Fe_{0.5}Co_{0.5})O_3$ の粉末を作成した。

【0017】手順4 : アルミナの担持

手順1で得た ZrO_2 処理済みの Al_2O_3 粉末100重量部、手順2で得た耐熱セリア粉末50重量部、アルミナゾル(Al_2O_3 分10.23wt%)40重量部、及び硝酸アルミニウム水溶液(硝酸アルミニウム7重量部を純水8重量部に溶解したもの)15重量部を純水97重量部とともにボールミルにて12時間混合し、スラリーを得た。このスラリーをコーセライトハニカムに流入させた後、余剰のスラリーを吹き払い、均一にコーティングした。スラリーコート後のハニカムを120℃で12時間乾燥した後、空气中で250℃、1時間焼成してアルミナ担持ハニカムを得た。アルミナを含む第1層の担持量はハニカム容量1リットル当たり60重量部であった。この状態は図1の担体基材2上に ZrO_2 処理済みのアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層4を形成した状態である。

【0018】手順5 : ペロブスカイト型複合酸化物の担持

手順3で得たペロブスカイト型複合酸化物粉末75重量部、手順2で得た耐熱セリア粉末15重量部、セリアゾル(固形分10wt%)50重量部(固形分では5重量部)、及びジルコニアゾル(固形分30wt%)3.3重量部(固形分では1重量部)を、全固形分が50wt%となるように純水48.7重量部とともにボールミルにより12時間粉碎しながら混合してスラリーを得た。このスラリーを手順4で得たアルミナ担体ハニカムに流入させた後、余剰のスラリーを吹き払い、均一にコーティングした。このスラリーコート後のハニカムを120℃で12時間乾燥させた後、空气中600℃で3時間焼成してアルミナ担体層(第1層4)の上にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリア共存の担持層(第2層6)を有するハニカム状サンプルを得た。ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリア共存の担持層はハニカム容量1リットル当たり90重量部であった。

【0019】手順6 : 貴金属Pdの担持

硝酸パラジウム溶液(Pd濃度4.4wt%)をPd分で1.67重量部となるように38重量部計量し、イオン交換水50重量部を加え、pH<2(実測値はpH=1.8)に調製した。このパラジウム溶液に手順5で得たハニカム状サンプルを浸漬し、40℃で2時間保持してPdを吸着させた。その後、120℃で12時間乾燥させた後、空气中で600℃で3時間焼成し、図1の触媒試料を得た。

【0020】(実施例2) 図2は第2の実施例を表わす。図1の実施例と比較すると、コーセライトハニカム担体基材2上の ZrO_2 処理済みアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層4上の第2層10が、ペロブスカイト

型複合酸化物粉末に貴金属のパラジウム8を担持したものと耐熱セリアとが共存したものからなる点で相違している。

【0021】次に、図2の実施例の製造方法について説明する。この実施例では実施例1の手順3で得たペロブスカイト型複合酸化物粉末に予めパラジウムを担持する。その方法としては、硝酸パラジウム溶液(Pd濃度4.4wt%)をPd分で1.67重量部となるように38重量部計量し、イオン交換水50重量部を加え、pH<2(実測値はpH=1.8)に調製した。この硝酸パラジウム溶液に手順3で得たペロブスカイト型複合酸化物粉末75重量部と純水20重量部とを加えて十分攪拌し、40℃で30分間保持した。その後、攪拌を続けながら120℃で12時間乾燥し、空气中600℃で3時間焼成した後、めのう乳鉢で粉碎し、180μmのメッシュを通過させた。ペロブスカイト型複合酸化物粉末75重量部に対し添加したパラジウムは金属分で1.67重量部に相当する。実施例1の手順4と同様に担体基材2に第1層4を形成した後、実施例1の手順5で第2層を形成する工程において、ペロブスカイト型複合酸化物粉末に代えて上記の手順で得たPd添加ペロブスカイト型複合酸化物粉末を用いて第2層10を形成し、図2のハニカム状サンプルを得た。

【0022】(実施例3) 図3は第3の実施例を表わしたものである。担体基材2上に第1層12として ZrO_2 処理がなされていないアルミナと耐熱セリアとを共存させた層が形成され、その表層に ZrO_2 14が担持されている。第1層12上にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとを共存させた第2層6が形成され、第1層12及び第2層6に貴金属のパラジウム8を担持している。

【0023】図3の実施例の製造方法について説明する。実施例1の手順4で担体基材2に第1層をコーティングする際、 ZrO_2 処理済みのアルミナ粉末に代えて未処理のγ- Al_2O_3 粉末を用いてアルミナ担持ハニカム担体を得た。次に、オキシ硝酸ジルコニウム($ZrO(NO_3)_2$)水溶液(液比重1.51、 ZrO_2 換算で25.0wt%)72重量部に純水378重量部を加えた溶液に、このアルミナ担持ハニカムを浸漬し、溶液の全量を吸着させた。その後、120℃で12時間乾燥させ、600℃で3時間焼成してアルミナと耐熱セリアが共存する第1層12上に ZrO_2 層14を形成したハニカム状サンプルを得た。このハニカム状サンプルを用いて、実施例1の手順5及び手順6を順次施して、図3の触媒試料を得た。

【0024】(実施例4) 図4は第4の実施例を表わしたものである。第1層12は図3と同じくアルミナと耐熱セリアが共存した層であり、その表層に ZrO_2 14を担持している。第1層12上に第2層10として図2と同じ、ペロブスカイト型複合酸化物粉末にパラジウム

を担持したものと耐熱セリアとが共存した層が形成されている。図4の実施例を製造する方法は、層12、14の形成を実施例3と同じ操作により行ない、その上に実施例2の第2層10形成の操作を組み合わせることによって実施することができる。

【0025】(実施例5) 図5は第5の実施例を表わしたものである。第1層4は実施例1と同じく担体基材2上に形成された ZrO_2 処理済みアルミナと耐熱セリアとの共存層である。その上にペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアの共存した第2層6が形成されている。第1層4にはパラジウム8が担持されている。図5の実施例は、図1の実施例の製造方法において、第2層6と担持パラジウム8の形成順序を入れ換えれば製造することができる。

【0026】(実施例6) 図6は第6の実施例を表わしたものである。第1層の構造は図3の実施例と同じく、 ZrO_2 処理がなされていないアルミナと耐熱セリアとの共存層12上に ZrO_2 14が担持されたものである。その第1層12上に図5の第2層と同じく、ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとの共存層6が形成されている。第1層12にはパラジウム8が担持されている。図6の実施例は、第1層12、14の形成を図3の実施例に従って行ない、パラジウム8の担持と第2層6の形成を図5の実施例に従って行なうことにより製造することができる。

【0027】(実施例7) 第7の実施例は、図1において第1層4と第2層6とから耐熱セリアを除いたものである。図7の実施例は、図1の実施例の第1層4及び第2層6の形成手順で、それぞれ耐熱セリアを添加するのを省略し、第2層の製造工程ではペロブスカイト型複合酸化物粉末量を90重量部とすることによって実現することができる。

【0028】(比較例a) 比較例aは、ペロブスカイト型複合酸化物、耐熱セリア及び ZrO_2 処理がなされていないアルミナの共存層にパラジウムを担持したものである。比較例aは、実施例1で手順1、4を省き、手順5において ZrO_2 処理がなされていないアルミナ60重量部を加え、純水を108.7重量部とし、ペロブスカイト型複合酸化物、耐熱セリア及びアルミナ共存の担持層をハニカム1リットル当り180重量部とすることにより製造することができる。

【0029】(比較例b) 比較例bはすでに実用化されている自動車用触媒であるPt-Rh/ Al_2O_3 触媒をコーゼライトハニカム担体に担持したものである。Pt-Rh含有量は0.54重量部であった。実施例及び比較例の触媒仕様を表1に示し、それぞれの触媒活性の測定結果を表2に示す。表2は初期及び耐久試験後の50%浄化温度を示したものである。

【0030】

【表1】

	第1層	第2層	貴金属
実施例 1	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1, 2層
実施例 2	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第2層のみ
実施例 3	Al ₂ O ₃ (40)上にZrO ₂ 分散 (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1, 2層
実施例 4	Al ₂ O ₃ (40)上にZrO ₂ 分散 (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第2層のみ
実施例 5	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1層のみ
実施例 6	Al ₂ O ₃ (40)上にZrO ₂ 分散 (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1層のみ
実施例 7	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [90]	Pd[1.67] 第1, 2層
比較例 a	Al ₂ O ₃ [60] (La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]		Pd[1.67]
比較例 b	Al ₂ O ₃ [100] (CeZrY)O ₂ [50]	—	Pt-Rh[0.54]

[]内の数値は重量部を表わす。

	初期50%浄化温度 (°C)			耐久後50%浄化温度 (°C)		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例1	160	161	162	228	233	221
実施例2	156	162	160	225	238	216
実施例3	161	168	167	231	241	222
実施例4	155	167	168	224	234	219
実施例4	163	171	164	227	239	226
実施例4	166	176	166	230	244	220
実施例4	172	186	170	241	272	238
比較例a	175	201	197	283	284	268
比較例b	192	207	197	285	298	281

【0032】触媒活性の測定と耐久試験は以下のように行なった。

触媒活性の測定

ハニカム状(セル数400/inch²) コージェライト担体(直径30mm、長さ50mm)に担持されたそれぞれの試料を下記のモデルガスにて活性を測定した。ガス温度は触媒への入口ガス温度で示し、室温から昇温し、*

* NO、CO、HC (C₁H₄+C₂H₆) のそれぞれが初期濃度の50%に低下した温度を50%浄化温度とする。

【0033】また、リッチガスとリーンガスはそれぞれ1秒毎に切り換えた。触媒を通るガス流の空間速度(SV)は30,000/時間とした。

【0034】

	リッチガス	リーンガス
CO	2.6 %	0.7 %
HC (C ₁ 換算濃度)	0.19%	0.19%
H ₂	0.87%	0.23%
CO ₂	8 %	8 %
NO	0.17%	0.17%
O ₂	0.65%	1.8 %
H ₂ O	10 %	10 %
N ₂	残部	残部

【0035】耐久試験

上記のリッチガスとリーンガスを5秒毎に切り換えて900°Cで30分、750°Cで30分のサイクルを15回繰り返して耐久試験を行なった。耐久試験後にも前記の方法で触媒活性を測定した。本発明による触媒はいずれも比較例よりも50%浄化温度が低く、触媒活性に優れている。また、耐久試験後の触媒のX線回折による測定の結果、比較例aでは触媒成分であるペロブスカイト型複合酸化物とアルミナが反応して生じたLaAlO₃ (JCPDSカードNo. 31-0022) が検出されたが、各実施例の測定結果からはLaAlO₃は検出されなかった。

【0036】Pdは最表層のみに集中して担持すること

によりCOとNO_x浄化性能を高め、さらに下層にも担持した場合にはHC浄化性能が向上する。下層のみに担持した場合は特にHC浄化性能が向上した。ペロブスカイト型複合酸化物とアルミナを別の層に分けて形成し、さらにアルミナ粒子表面又はアルミナ層上面にZrO₂を分散させることによってペロブスカイト型複合酸化物とアルミナとの反応を防止し、触媒活性が高温でも維持できることが判明した。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施例の要部断面図である。

【図2】第2の実施例の要部断面図である。

【図3】第3の実施例の要部断面図である。

【図4】第4の実施例の要部断面図である。

13

14

【図5】第5の実施例の要部断面図である。

【図6】第6の実施例の要部断面図である。

【符号の説明】

2 担体基材

4 ZrO_2 処理されたアルミナと耐熱セリアとが共存した第1層

6 ペロブスカイト型複合酸化物と耐熱セリアとが共存した第2層

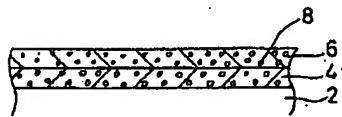
* 8 担持されたパラジウム

10 ペロブスカイト型複合酸化物粉末に貴金属のパラジウムを担持したものと耐熱セリアとが共存した第2層

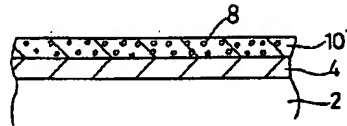
12 ZrO_2 処理されていないアルミナと耐熱セリアとが共存した層14 ZrO_2 層

*

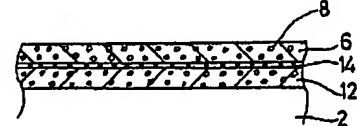
【図1】



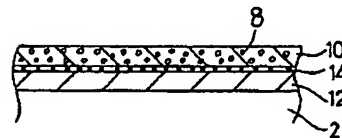
【図2】



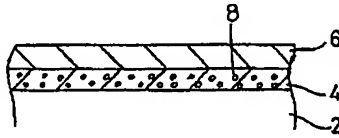
【図3】



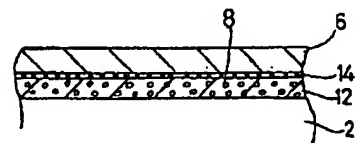
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

B01J 37/02

識別記号

ZAB

庁内整理番号

8017-4G

FI

技術表示箇所

301 L 8017-4G

(72)発明者 田中 裕久

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン
ター内

(72)発明者 高橋 一郎

滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地
ダイハツ工業株式会社滋賀テクニカルセン
ター内

(72)発明者 佐藤 容規

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ
ラー工業株式会社内

(72)発明者 松浦 慎次

静岡県小笠郡大東町千浜7800番地 キャタ
ラー工業株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-080311

(43)Date of publication of application : 28.03.1995

(51)Int.Cl.

B01J 23/89

B01D 53/86

B01D 53/94

B01J 37/02

B01J 37/02

(21)Application number : 05-189196

(71)Applicant : DAIHATSU MOTOR CO LTD
CATALER KOGYO KK

(22)Date of filing : 30.06.1993

(72)Inventor : FUJIKAWA HIROTOSHI
TANAKA HIROHISA
TAKAHASHI ICHIRO
SATOU HIRONORI
MATSUURA SHINJI

(54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst maintaining its activity without destroying the perovskite type crystal structure even at a high temp. above a specified temp. by disposing a specified 1st layer on a carrier substrate and a 2nd layer contg. a specified multipole oxide on the 1st layer and carrying a noble metal in the 1st or 2nd layer.

CONSTITUTION: A 1st layer 4 contg. at least alumina and further contg. ZrO₂ added or carried in the surface layer is disposed on a carrier substrate 2, a 2nd layer 6 contg. a multiple oxide having a perovskite type structure represented by the formula Ln_{1-x}A_xMO₃ (where Ln is one or more kinds of rare earth metals other than Ce, A is Ce or one or more kinds of alkaline earth metals, M is one or more kinds of transition metals and 0<x<1) is disposed on the 1st layer 4 and a noble metal such as Pd 8 is carried in at least one of the 1st and 2nd layers 4, 6 to obtain the objective catalyst. By this structure, the noble metal is hardly sintered even at a high temp. above 800° C in an atmosphere in which exhaust gas varies and high purification activity can be maintained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JAPANESE

[JP,07-080311,A]

CLAIMS DETAILED DESCRIPTION TECHNICAL FIELD PRIOR ART EFFECT OF THE INVENTION TECHNICAL PROBLEM MEANS
EXAMPLE DESCRIPTION OF DRAWINGS DRAWINGS

[Translation done.]

NOTICES *

IPI and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The 1st layer which was prepared on the support base material and supported ZrO_2 on addition or a surface including the alumina at least, it is prepared on said 1st layer and is general formula $Ln_{1-x}AxMO_3$ (Ce or alkaline earth metal, and M of the rare earth metal excluding [Ln] Ce and A are transition metals). All are equipped with one sort or two sorts or more, and the 2nd layer containing the multiple oxide of perovskite type structure in which it is shown by $0 < x < 1$, and it is said catalyst for exhaust gas purification of the 1st layer and the 2nd layer with which noble metals are supported by either at least.

[Claim 2] The catalyst for exhaust gas purification according to claim 1 with which the heat-resistant oxide with which at least Ce and Zr, or the part that contains rare earth metals other than Ce further serves as a multiple oxide or the solid solution at least at said one side of the 1st layer and the 2nd layer coexists.

[Translation done.]

NOTICES *

PO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

***** shows the word which can not be translated.

In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] Even if it uses this invention at an elevated temperature from 800 degrees C, it relates to the three way component catalyst for exhaust gas purification excellent in the purification capacity of a carbon monoxide (CO), a hydrocarbon (HC), and nitrogen oxide (NOx).

[0002]

[Description of the Prior Art] Utilization is expected as a cheap three way component catalyst for exhaust gas purification with which the multiple oxide which has the perovskite type structure which consists of a rare earth metal, an alkaline earth metal, and transition metals purifies CO, HC, and NOx (refer to JP,59-87046,A and JP,60-82138,A). However, the perovskite mold multiple oxide catalyst aims at using it below 800 degrees C, and when it is necessary to need high catalytic activity and it also needs to satisfy the endurance in an elevated temperature in a pyrosphere 900 degrees C or more like the catalyst for automobile exhaust, it cannot be said as sufficient catalyst. That is, it will sinter, if a perovskite mold multiple oxide is used at an elevated temperature 900 degrees C or more, and an effective-surface product decreases, and catalytic activity falls remarkably.

[0003] Moreover, although CO and the purification capacity of HC are excellent, the perovskite mold multiple oxide is a little inferior in the purification capacity of NOx, and they are not enough to present practical use as a three way component catalyst for automobile exhaust. Then, in order to improve NOx purification capacity, it is known that what is necessary is just to make noble metals live together in a perovskite mold multiple oxide. On the other hand, the alumina (aluminum oxide; aluminum 2O3) is known as an outstanding wash coat ingredient which can maintain a high specific surface area also in an elevated temperature 900 degrees C or more, and is widely used by the precious metal catalyst. Then, in order to consider as the three way component catalyst which can be used for a long time by high temperature which calls a perovskite mold multiple oxide catalyst 900 degrees C or more, it is made to coexist with an alumina and it is possible to add noble metals.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] When a perovskite mold multiple oxide was made to coexist with an alumina and it was used at the about 800-degree C elevated temperature in motor exhaust and atmospheric air, it became clear that La under presentation of a perovskite structure reacted with an alumina, and generated LaAlO3. This LaAlO3 does not have catalytic activity, but when this generates, the problem by which the perovskite mold crystal structure which was excellent in the catalysis is destroyed produces it. Then, this invention uses a perovskite mold multiple oxide as a catalyst component, and while enabling it to maintain a high specific surface area also at an elevated temperature by making it coexist with an alumina, it aims at offering the catalyst suppress [catalyst] generation of LaAlO3 and it was made to maintain a catalysis.

[0005]

[Means for Solving the Problem] The 1st layer which the catalyst for exhaust gas purification of this invention was established on the support base material, and supported ZrO2 on addition or a surface including the alumina at least. It is prepared on the 1st layer and is general formula $\text{Ln}_{1-x}\text{AxMO}_3$ (Ce or alkaline earth metal, and M of the rare earth metal excluding [Ln] Ce and A are transition metals). the 2nd layer in which all contain the multiple oxide of perovskite type structure in which it is shown by one sort or two sorts or more, and $0 < x < 1$ — having — the 1st layer and the 2nd layer — noble metals are supported by either at least. In the desirable mode, Ce and Zr, or the heat-resistant oxide that contains rare earth metals other than Ce further and with which at least the part serves as a multiple oxide or the solid solution lives together at least in one side of the 1st layer and the 2nd layer.

[0006] What is necessary is just to use an alumina and a heat-resistant oxide in the condition (a configuration, grain size, purity, specific surface area) same with generally being used as support of a catalyst component. For example, more than 20m²/g of specific surface area is desirable in order to hold a catalyst component in the high distribution condition. Although especially the ratio of Ce in a heat-resistant oxide, Zr, and a rare earth metal is not restricted, Zr constitutes five to 50 atom, and rare earth metals other than Ce zero to 100 atom preferably five to 100 atom to 100 atoms of Ce so that it may become the atomic ratio of five to 30 atom.

[0007] The effectiveness by the alumina or the heat-resistant oxide is maintaining a catalyst component in the high distribution condition, also after carrying out long duration use at the elevated temperature exceeding 800 degrees C. Although it can be used as a three way component catalyst also in itself [perovskite mold multiple oxide], the purification capacity over NOx is a little inferior compared with the purification capacity over HC or CO. Then, in order to raise the activity over NOx, little addition of the noble metals, such as palladium, was carried out. Noble metals are supported by the PEROBUSU kite mold multiple oxide up or the pan also on the alumina and the heat-resistant oxide. When the supported noble metals are supported with a deposit condition by high distribution on the alumina of high specific surface area which does not react on the other hand, or a heat-resistant oxide by dissolution and a deposit phenomenon happening on the perovskite mold multiple oxide which reacts, also at the elevated temperature exceeding 800 degrees C under an exhaust gas fluctuation ambient atmosphere, sintering of noble metals cannot break out easily and purification activity is maintained by altitude.

[0008] 1 – 80% of the weight of the catalyst whole quantity of the rate of the perovskite mold multiple oxide which is one of the catalyst components in this invention is desirable. If catalytic activity is low and increases more than 80 % of the weight conversely when fewer than 1 % of the weight, the effectiveness of an alumina or a heat-resistant oxide is hard coming to appear and is not desirable. The configuration of a perovskite mold multiple oxide, grain size, purity, specific surface area, etc. should just be in the condition of usually being used as a catalyst component.

[0009] The noble metals which are other catalyst components use one sort chosen from among Ru, Rh, Pd, Os(es), Ir(s), and Pt(s) of a platinum group, or two sorts or more. When Pd is used among these noble metals, an NOx purification property improves most. The amount of noble metals has 0.1 – 2 desirably good % of the weight 0.01 to 5% of the weight to the catalyst whole quantity. Even if improvement in NOx purification capacity is inadequate when there are few noble metals than 0.01 % of the weight, and it exceeds 5 % of the weight conversely, NOx purification capacity is saturated. These noble metals are used in the condition (a configuration, grain size, purity, specific surface area) of usually being used in the conventional three way component catalyst. Thus, the catalyst concerning this invention turns into a cheap three way component catalyst for exhaust gas purification which is durable also at the elevated temperature exceeding 800 degrees C.

[0010] What is necessary is to use the noble-metals salt water solution which prepared pH more greatly than 4 or less and 10, to make noble metals sink in or adsorb, to make it support with the process which makes noble metals support among the approaches of manufacturing the catalyst of this invention, and just to calcinate after desiccation. In the case of the approach of making pH of a noble-metals salt water solution four or less at the process which makes the noble metals live together As a water-soluble noble-metals salt, chlorides, such as PdCl₂, PtCl₂, and RuCl₃·3H₂O, Dinitro diamine salts of that a water solution indicates strong acid nature to be, such as nitrates, such as Pd(NO₃)₂, Ru(NO₃)₃, and Rh(NO₃)₃, Pd(NO₂)₂(NH₃)₂, and Pt(NO₂)₂(NH₃)₂, etc. are desirable.

[0011] In the case of the approach of making pH of a noble-metals salt water solution larger than 10, and supporting noble metals Tetrapod amine palladium dichloride Pd(NH₃)₄Cl₂ and tetra-amine palladium oxalate (NH₃)(OH)Pd₄ [whether it prepares and uses so that aqueous ammonia and an acid may be added in basic water solutions, such as 2, and it may be set to pH>10 and] Nitrates, such as chlorides, such as PdCl₂, PtCl₂, and RuCl₃·3H₂O, and Pd(NO₃)₂, Ru(NO₃)₃, Rh(NO₃)₃, Or it prepares and uses so that aqueous ammonia may be added to aqueous acids, such as dinitro diamine salts, such as Pd(NO₂)₂(NH₃)₂ and Pt(NO₂)₂(NH₃)₂, and it may be set to pH>10.

[0012]

[Effect of the Invention] Activity can be maintained without destroying the perovskite mold crystal structure also at the elevated temperature exceeding 800 degrees C, since the laminating of the 2nd layer containing a perovskite mold multiple oxide was carried out on the 1st layer containing the alumina supported with this invention on the surface or it added ZrO₂ and noble metals, such as Pd, were made to live together.

[0013]

[Example]

(Example 1) Drawing 1 expresses the partial cross section of the catalyst bed formed on the cordierite honeycomb support base material 2. 4 [layer / 1st] is formed. on the support base material 2, the alumina processed by ZrO₂ and heat-resistant Seria (Ce_{0.65}Zr_{0.30}Y_{0.05}) (O₂ multiple oxide) lived together — on the 1st layer 4, the same heat-resistant Seria as the perovskite mold multiple oxide (La_{0.8}Ce_{0.2}) (Fe_{0.6}Co_{0.4}) O₃ and the above lived together — 6 forms the 2nd layer — having — **** — the 1st — layer 4 — and the 2nd layer of palladium 8 is supported by 6 as noble metals.

[0014] Next, how to manufacture the example of drawing 1 is explained.

Procedure 1 : The ion-exchange-water 50 weight section is added to the gamma-aluminum 2O₃ powder 100 weight section of pretreatment marketing of an alumina, and is agitated and infiltrated into it. Next, the zirconium nitrate (ZrO 2-minute wt(s)[40.12] %) 49.9 weight section is dissolved in the ion-exchange-water 50 weight section, and it holds for 30 minutes and is made to agitate in addition to 2Ogamma-aluminum 3 powder which carried out water previously, and to adsorb at 40 degrees C. Then, it is made to dry in the oven which carried out the temperature up to 110 degrees C. After agitating well every 30 minutes and dispersing moisture, it is made to dry at 110 degrees C for 12 hours. After calcinating the dry powder at 600 degrees C in atmospheric air for 3 hours using an electric furnace, the mortar ground in magnitude of 180 micrometers or less, and 2Oaluminum3 powder which made the front face distribute detailed ZrO₂ was obtained. The weight ratio of aluminum2O₃ and ZrO₂ was 10:2.

[0015] Procedure 2 : The heat-resistant oxide which has used as support with the manufacture alumina and perovskite mold multiple oxide of heat-resistant oxide Commercial cerium oxide powder of high specific surface area (2/g CeO₂ specific surface area of 130m) 99.9% of purity and TREO(all rare earth oxides)111.9g are prepared. To this, 147.9g (contained 25.0% of the weight by ZrO₂ conversion in liquid density 1.51 and liquid) of oxy-zirconium-nitrate (ZrO₂ (NO₃)) water solutions, And 26.0g (contained 21.7% of the weight by 2OY₃ conversion in liquid density 1.62 and liquid) of nitric-acid yttrium (Y(NO₃)₃) water solutions was added, and it dried in 10-hour atmospheric air at 110 degrees C, having agitated well and mixing. Then, baking was performed at 600 degrees C in atmospheric air for 3 hours, and about 150g heat-resistant Seria [(Ce_{0.65}Zr_{0.30}Y_{0.05}) O₂ multiple-oxide] was obtained.

[0016] Procedure 3 : The preparation approach of manufacture approach perovskite mold multiple oxide (La_{0.8}Ce_{0.2}) (Fe_{0.6}Co_{0.4}) O₃ powder of perovskite mold multiple oxide crystal powder is explained. 103.9g of lanthanum nitrates, 26.1g of cerium nitrates, 34.9g of cobalt nitrates, and 0.3l. of water solutions which dissolved 72.7g of iron nitrate in pure water were prepared. Next, 0.5l. of water solutions which dissolved 50g of sodium carbonates as a neutralization coprecipitater was prepared. The neutralization coprecipitater was dropped at the previous water solution, and the coprecipitate was obtained. The vacuum drying was carried out, after rinsing the coprecipitate enough and filtering it. This was ground after baking in 3-hour atmospheric air at 600 degrees C, and it calcinated in 3-hour atmospheric air at 800 degrees C after that, and ground further, and the powder of O(Fe(La_{0.8}Ce_{0.2})_{0.6}Co_{0.4})₃ was created.

[0017] Procedure 4 : The aluminum2O₃ powder 100 weight section [finishing / ZrO₂ processing] obtained in the support procedure 1 of an alumina, the heat-resistant Seria powder 50 weight section obtained in the procedure 2, the alumina sol (aluminum2O 3-minute wt(s)[10.23] %) 40 weight section, and the aluminium nitrate water-solution (what dissolved the aluminium nitrate 7 weight section in the pure-water 8 weight section) 15 weight section were mixed with the pole mill with the pure-water 97 weight section for 12 hours,

and the slurry was obtained. The excessive slurry was blown off and homogeneity was coated, after making this slurry flow into a cordierite honeycomb. After drying the honeycomb behind a slurry coat at 120 degrees C for 12 hours, in air, it calcinated for 1 hour and 250 degrees C of alumina support honeycombs were obtained. The amount of support containing an alumina of the 1st layer was 10 weight sections per honeycomb capacity of 11. This condition is in the condition with which an alumina [finishing / ZrO2 processing] and heat-resistant Seria coexisted on the support base material 2 of drawing 1 in which 4 [layer / 1st] was formed.

[0018] Procedure 5 : The perovskite mold multiple oxide powder 75 weight section obtained in the support procedure 3 of a perovskite mold multiple oxide, The heat-resistant Seria powder 15 weight section, the ceria sol (solid content 10wt%) 50 weight section (the solid content 5 weight sections) which were obtained in the procedure 2, And it mixed, while the ball mill ground the zirconia sol (solid content 30wt%) 3.3 weight section (solid content 1 weight section) with the pure-water 48.7 weight section for 12 hours so that total solids might become 50wt(s)%, and the slurry was obtained. The excessive slurry was blown off and homogeneity was coated, after making this slurry flow into the alumina support honeycomb obtained in the procedure 4. After drying the honeycomb behind this slurry coat at 120 degrees C for 12 hours, the honeycomb-like sample which calcinates at 600 degrees C among air for 3 hours, and has the support layer (the 2nd layer 6) of a perovskite mold multiple oxide and the heat-resistant Seria coexistence on an alumina support layer (the 1st layer 4) was obtained. The support layers of a perovskite mold multiple oxide and the heat-resistant Seria coexistence were 90 weight sections per honeycomb capacity of 11.

[0019] Procedure 6 : 38 weight sections measuring of the support palladium nitrate solution (Pd concentration 4.4wt%) of noble metals Pd was carried out so that it might become the 1.67 weight section by part for Pd, the ion-exchange-water 50 weight section was added, and it prepared to pH<2 (an actual measurement is pH=1.8). It was immersed, the honeycomb-like sample obtained in the procedure 5 in this palladium solution was held at 40 degrees C for 2 hours, and Pd was made to adsorb. Then, after making it dry at 120 degrees C for 12 hours, it calcinated at 600 degrees C in air for 3 hours, and the catalyst sample of drawing 1 was obtained.

[0020] (Example 2) Drawing 2 expresses the 2nd example. The 2nd layer is different at the point which consists of that with which the thing on the 1st layer 4 with which the alumina on the cordierite honeycomb support base material 2 processed [ZrO2] and heat-resistant Seria coexisted as compared with the example of drawing 1 with which 10 supported the palladium 8 of noble metals to PEBUSU kite mold multiple oxide powder, and heat-resistant Seria coexisted.

[0021] Next, the manufacture approach of the example of drawing 2 is explained. Palladium is beforehand supported with this example to the perovskite mold multiple oxide powder obtained in the procedure 3 of an example 1. As the approach, 38 weight sections measuring of the palladium nitrate solution (Pd concentration 4.4wt%) was carried out so that it might become the 1.67 weight section by part for Pd, the ion-exchange-water 50 weight section was added, and it prepared to pH<2 (an actual measurement is pH=1.8). The perovskite mold multiple oxide powder 75 weight section and the pure-water 20 weight section which were obtained in the procedure 3 were added to this palladium nitrate solution, and it agitated enough, and held for 30 minutes at 40 degrees C. Then, after drying at 120 degrees C for 12 hours and calcinating at 600 degrees C among air for 3 hours, continuing churning, the agate mortar ground and a 180-micrometer mesh was passed. The palladium added to the perovskite mold multiple oxide powder 75 weight section is equivalent to the 1.67 weight section by part for a metal. After forming 4 [layer / 1st] in the support base material 2 like the procedure 4 of an example 1, in the process which forms the 2nd layer in the procedure 5 of an example 1, 10 [layer / 2nd] was formed using Pd addition perovskite mold multiple oxide powder which replaced with perovskite mold multiple oxide powder, and was obtained in the above-mentioned procedure, and the honeycomb-like sample of drawing 2 was obtained.

[0022] (Example 3) Drawing 3 expresses the 3rd example. The layer which made the alumina with which the 1st layer of ZrO2 processing is not made as 12, and heat-resistant Seria live together is formed on the support base material 2, and ZrO214 is supported by the surface. a perovskite mold multiple oxide and heat-resistant Seria were made to live together on 1st layer 12 — 6 forms the 2nd layer — having — the 1st — layer 12 — and the 2nd layer of the palladium 8 of noble metals is supported to 6.

[0023] The manufacture approach of the example of drawing 3 is explained. When coating the support base material 2 with the 1st layer in the procedure 4 of an example 1, it replaced with alumina powder [finishing / ZrO2 processing], and alumina support honeycomb support was obtained using 20gamma-aluminum 3 unsettled powder. Next, this alumina support honeycomb was immersed in the solution which added the pure-water 378 weight section to the oxy-zirconium-nitrate (ZrO2 (NO3)) water-solution (it is 25.0wt(s)% by liquid density 1.51 and ZrO2 conversion) 72 weight section, and the whole quantity of a solution was made to stick to it. then, the 1st layer 12 top with which it is made to dry at 120 degrees C for 12 hours, it calcinates at 600 degrees C for 3 hours, and an alumina and heat-resistant Seria coexist — ZrO two-layer — the honeycomb-like sample in which 14 was formed was obtained. Using this honeycomb-like sample, the procedure 5 and procedure 6 of an example 1 were performed one by one, and the catalyst sample of drawing 3 was obtained.

[0024] (Example 4) Drawing 4 expresses the 4th example. 12 is the layer with which an alumina and heat-resistant Seria coexisted as well as drawing 3, and is supporting ZrO214 [layer / 1st] on the surface. 1st layer 12 top — the 2nd — as layer 10 — drawing 2 — the same — the layer with which what supported palladium to perovskite mold multiple oxide powder, and heat-resistant Seria coexisted is formed. The method of manufacturing the example of drawing 4 can form layers 12 and 14 by the same actuation as an example 3, and can carry them out by combining actuation of the 2nd-layer 10 formation of an example 2 on it.

[0025] (Example 5) Drawing 5 expresses the 5th example. 4 [layer / 1st] is the coexistence layer of the alumina processed [ZrO2] and heat-resistant Seria which were formed on the support base material 2 as well as the example 1. a perovskite mold multiple oxide and heat-resistant Seria lived together on it — 6 [layer / 2nd] is formed. The 1st layer of palladium 8 is supported by 4. In the manufacture approach of the example of drawing 1, the example of drawing 5 can be manufactured, if the 2nd layer of the formation sequence of 6 and support palladium 8 is replaced.

[0026] (Example 6) Drawing 6 expresses the 6th example. The structure of the 1st layer is the same with the example of drawing 3, and ZrO214 is supported on the coexistence layer 12 of the alumina with which ZrO2 processing is not made, and heat-resistant SERUA. The coexistence layer 6 of a perovskite mold multiple oxide and heat-resistant Seria is formed as well as the 2nd layer of drawing 5 on the 1st layer 12. The 1st layer of palladium 8 is supported by 12. The example of drawing 6 can be manufactured by performing the 1st layer of formation of 12 and 14 according to the example of drawing 3, and performing the 2nd layer of formation of

according to the example of drawing 5 with support of palladium 8.

0027] (Example 7) The 7th example removes the 1st layer of the 2nd layer of heat-resistant Seria from 6 with 4 in drawing 1. The 2nd layer is the formation procedure of 6, it can omit 4 and adding heat-resistant Seria, respectively, and the 1st layer of the example of drawing 7 can be realized by the production process of the 2nd layer by [of the example of drawing 1] making the amount of perovskite mold multiple oxide powder into 90 weight sections.

0028] ((a) The example of a comparison) The example a of a comparison supports palladium in the coexistence layer of the alumina with which a perovskite mold multiple oxide, heat-resistant Seria, and ZrO₂ processing are not made. The example a of a comparison can skip procedures 1 and 4 in the example 1, and can manufacture them by adding the alumina 60 weight section by which ZrO₂ processing is not made in the procedure 5, making pure water into the 108.7 weight sections, and making the support layer of a perovskite mold multiple oxide, heat-resistant Seria, and alumina coexistence into the 180 weight sections per 1l. of honeycombs.

0029] ((b) The example of a comparison) The example b of a comparison supports 2OPt-Rh/aluminum₃ catalyst which is a catalyst for automobiles already put in practical use to cordierite honeycomb support. The Pt-Rh content was the 0.54 weight section. The catalyst specification of an example and the example of a comparison is shown in Table 1, and the measurement result of each catalytic activity is shown in Table 2. Table 2 shows 50% purification temperature after the first stage and a durability test.

0030]

Table 1]

	第1層	第2層	貴金属
実施例 1	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1, 2層
実施例 2	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第2層のみ
実施例 3	Al ₂ O ₃ [40]上にZrO ₂ 分散 (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1, 2層
実施例 4	Al ₂ O ₃ [40]上にZrO ₂ 分散 (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第2層のみ
実施例 5	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1層のみ
実施例 6	Al ₂ O ₃ [40]上にZrO ₂ 分散 (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]	Pd[1.67] 第1層のみ
実施例 7	ZrO ₂ 処理Al ₂ O ₃ [40] (CeZrY)O ₂ [20]	(La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [90]	Pd[1.67] 第1, 2層
比較例 a	Al ₂ O ₃ [60] (La _{0.8} Ce _{0.2})(Fe _{0.6} Co _{0.4})O ₃ [75] (CeZrY)O ₂ [15]		Pd[1.67]
比較例 b	Al ₂ O ₃ [100] (CeZrY)O ₂ [50]	—	Pt-Rh[0.54]

[]内の数値は重量部を表わす。

	初期50%浄化温度 (°C)			耐久後50%浄化温度 (°C)		
	CO	HC	NO _x	CO	HC	NO _x
実施例1	160	161	162	228	233	221
実施例2	156	162	160	225	238	216
実施例3	161	168	167	231	241	222
実施例4	155	167	168	224	234	219
実施例4	163	171	164	227	239	226
実施例4	166	176	166	230	244	220
実施例4	172	186	170	241	272	238
比較例a	175	201	197	283	284	268
比較例b	192	207	197	285	298	281

[0032] Measurement and the durability test of catalytic activity were performed as follows.

Activity was measured for each sample supported by the measurement honeycomb-like (number of cells 400-/inch 2) cordierite support (the diameter of 30mm, die length of 50mm) of catalytic activity by the following model gas. The inlet gas temperature to a catalyst shows gas temperature, it carries out a temperature up from a room temperature, and makes purification temperature temperature to which each of NO, CO, and HC (C₃H₆+C₃H₈) fell to 50% of initial concentration 50%.

[0033] Moreover, rich gas and lean gas were switched for every second, respectively. Space velocity (SV) of the gas stream which passes along a catalyst was made into 30,000-/time amount.

[0034]

Rich gas Lean gas CO 2.6 % 0.7 % HC (C₁ conversion concentration) 0.19% 0.19% H₂ 0.87% 0.23% CO₂ 8 % 8 % NO 0.17% 0.17% O₂ 0.65% 1.8 % H₂O 10% 10 % N₂ Remainder Remainder [0035] The rich gas and lean gas of the durability test above were switched every 5 seconds, it repeated at 900 degrees C for 30 minutes, the cycle of 30 minutes was repeated 15 times at 750 degrees C, and the durability test was performed. Catalytic activity was measured by the aforementioned approach also after the durability test. 50%, each catalyst by this invention has low purification temperature, and excels the example of a comparison in catalytic activity. Moreover, although LaAlO₃ (JCPDS card No.31-0022) which the perovskite mold multiple oxide and alumina which are a catalyst component reacted, and was produced was detected in the example a of a comparison as a result of measurement by the X diffraction of the catalyst after a durability test, LaAlO₃ was not detected from the measurement result of each example.

[0036] When CO and the NO_x purification engine performance are raised and are further supported also in a lower layer by concentrating only on the maximum surface and supporting, HC purification engine performance of Pd improves. Especially when it supported only in a lower layer, HC purification engine performance improved. The perovskite mold multiple oxide and the alumina were divided into another layer, and were formed, the reaction of a perovskite mold multiple oxide and an alumina was prevented by making an alumina particle front face or an alumina layer top face distribute ZrO₂ further, and it became clear that catalytic activity could maintain also at an elevated temperature.

[Translation done.]

NOTICES *

PO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
***** shows the word which can not be translated.
In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

Drawing 1] It is the important section sectional view of the 1st example.

Drawing 2] It is the important section sectional view of the 2nd example.

Drawing 3] It is the important section sectional view of the 3rd example.

Drawing 4] It is the important section sectional view of the 4th example.

Drawing 5] It is the important section sectional view of the 5th example.

Drawing 6] It is the important section sectional view of the 6th example.

[Description of Notations]

2 Support Base Material

4 1st Layer with which Alumina Processed ZrO₂ and Heat-resistant Seria Coexisted

6 2nd Layer with which Perovskite Mold Multiple Oxide and Heat-resistant Seria Coexisted

8 Supported Palladium

10 2nd Layer with which what Supported Palladium of Noble Metals to Perovskite Mold Multiple Oxide Powder, and Heat-resistant Seria Coexisted

12 Layer with which Alumina Which is not Processed ZrO₂ and Heat-resistant Seria Coexisted

14 ZrO Two-layer

[Translation done.]